

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-067918

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/62

(21)Application number : 10-234077

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 20.08.1998

(72)Inventor : NEMOTO HIROSHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve conductivity between electrode active material fine particles and between the electrode active material fine particles and a collector by forming an electrode active material layer by adding at least polyacetylene and/or polyaniline to the electrode active material of a battery using an internal electrode body composed by winding or laminating a positive electrode plate and a negative electrode plate interposing a separator and an organic electrolyte.

SOLUTION: A lithium transition metal composite oxide such as cobalt acid lithium, nickel acid lithium, or manganese acid lithium is used as a positive electrode active material. In order to prepare positive electrode paste using the positive electrode active material, firstly, a solution is prepared by adding and dissolving polyacetylene and/or polyaniline as a binder into an organic solvent. Each polymerization degree of the polyacetylene and/or polyaniline used in this case is preferably 50,000 to 500,000 from the view point of solubility to the organic solvent and conductivity, and methylpyrrolidone is designated as the organic solvent used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-67918

(P2000-67918A)

(43) 公開日 平成12年3月3日 (2000.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 0 3
4/02		4/02	B 5 H 0 1 4
4/62		4/62	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-234077

(22) 出願日 平成10年8月20日 (1998.8.20)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 根本 宏

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

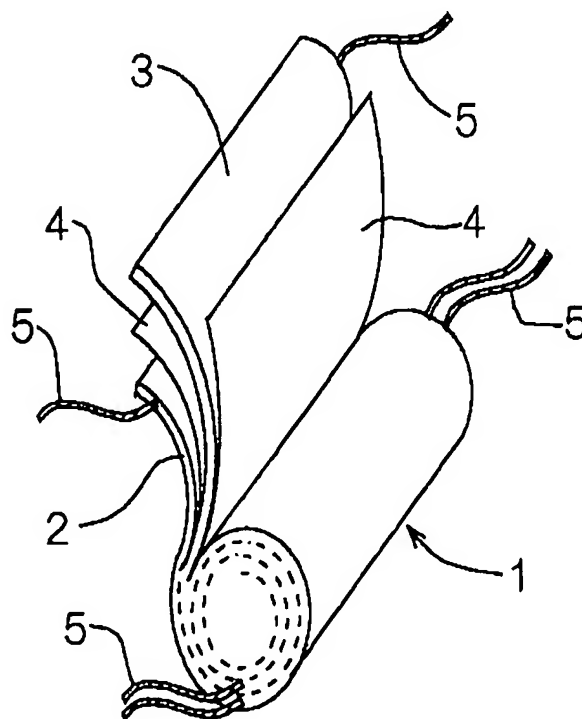
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電極活物質層における電子伝導性を改善することで内部抵抗を低減した、高出力特性を有するリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板2と負極板3とがセパレータ4を介して捲回又は積層されてなる内部電極体1および有機電解液を用いたリチウム二次電池である。電極活物質に少なくともポリアセチレン及び／又はポリアニリンを添加して電極活物質層を形成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板とがセパレータを介して捲回又は積層されてなる内部電極体及び有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、

電極活物質に少なくともポリアセチレン及び／又はポリアニリンが添加されて電極活物質層が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 当該電極活物質層が、当該電極活物質を含み、かつ当該ポリアセチレン及び／又はポリアニリンの溶解したペーストを塗工して形成されたものであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 当該ポリアセチレン及び／又はポリアニリンの重合度が、それぞれ5万以上50万以下であることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 当該電極活物質が、リチウム遷移金属複合酸化物及び／又は炭素質材料であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 電池容量が2Ah以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 電気自動車用もしくはハイブリッド電気自動車用として用いられることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電極活物質層における電子伝導性（以下、「導電性」という。）を改善して内部抵抗を低減することにより、高出力特性を実現したリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、リチウム二次電池は、携帯型通信機器やビデオカメラ、モバイルコンピュータ等の小型電子機器の電源を担う、エネルギー密度の大きな二次電池として実用化に至っている。更に、リチウム二次電池は、国際的な地球環境保護運動を背景とした省資源化や省エネルギー化に対する関心の高まりもあって、自動車業界において積極的な市場導入が検討されている電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）用のモータ駆動用バッテリー等としても期待されており、このような用途に適する大容量電池の早期実用化に注目が集まっている。

【0003】 リチウム二次電池に使用される電極活物質には、リチウム遷移金属複合酸化物等の正極活物質と、黒鉛等の負極活物質があり、正極活物質の具体例としては、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）やマンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）等が挙げられ、一方、負極活物質としては、ハードカーボンや黒鉛等が挙げられる。

【0004】 そしてリチウム二次電池の電池反応は、充電時には正極活物質中のリチウムイオンが、非水系の有機溶媒にリチウム電解質を溶解した電解液を介して負極活物質へ移動して捕捉され、放電時には逆の電極反応が起こるというものである。

【0005】 さて、リチウム二次電池の形状は様々であるが、単一型等の円筒形電池並びにEV用等のリチウム二次電池の作製に当たっては、まず、電極活物質の粉体をペースト状とし、得られた電極ペーストを集電体たる金属箔に両面塗工して電極活物質層を形成することで、正極板や負極板が作製される。このような電極ペーストの作製は、有機溶媒にバインダを溶解させてなる溶液に電極活物質粉体を添加して均一に混合し、適当な粘度に調整することで作製される。

【0006】 ここで、使用されるバインダは電極板（電極活物質層）に残留して電極活物質粉体どうし或いは電極活物質粉体と集電体とを結合する役割を果たす。このためバインダには、電池の有機電解液に対して不溶性であること、及び化学的に安定であることが必要とされる。また、充放電時の電池の発熱を考慮すれば、熱的にも安定であることが好ましい。このような観点から、従来、四フッ化エチレン樹脂（PTFE）やフッ化ビニリデン樹脂（PVDF）といったテフロン系樹脂が多く用いられてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらPTFEやPVDF等のテフロン系樹脂は、電気的に良絶縁性であるため、電極活物質層の導電性を低下させてしまう欠点がある。しかも、正極活物質たるリチウム遷移金属複合酸化物は、リチウムイオン伝導性と、導電性（電子伝導性）とを併せ持つ混合導電体であるが、導電性は必ずしも大きなものではない。このため、正極用の電極ペースト（正極ペースト）の作製に当たっては、正極活物質粉体に導電助剤としてのアセチレンブラックを数%添加することで、電池の内部抵抗の低減を図っている。

【0008】 なお、負極活物質たる炭素質材料は半導体であるが、導電性は正極活物質よりは十分に大きい。このため負極用の電極ペースト（負極ペースト）の作製に当たっては、アセチレンブラックは添加される場合もあれば、添加されない場合もある。

【0009】 このアセチレンブラックの粒子自体が直接に電極活物質粉体間の導電パスを形成する場合がないとは言えないが、アセチレンブラックの多くはバインダに結合しつつ電極活物質粉体間の導電パスを形成していると考えられる。すなわち、アセチレンブラックは、PVDF等の絶縁性バインダに導電性を付与するために添加されているものと言い換えることができると考えられる。

【0010】 しかし、アセチレンブラックは、粒径が

約10nm~100nm程度の微粒子であるため、重量に対して体積が大きく（嵩密度が小さい）、取り扱いが困難な上、凝集し易いためにペースト中での分散性が悪いという問題がある。また、アセチレンブラックの添加は、正極活物質の充填量を低減させるために電池容量を低下させることにつながる。更に、アセチレンブラック自体が半導体であるため、導電性の向上にも限度があり、従って電池の内部抵抗の低減にも限界がある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、バインダの導電性に着目し、電極活物質粉体間、及び電極活物質粉体と集電体との間の三次元的な導電性を改善することで内部抵抗を低減した、高出力のリチウム二次電池を提供することにある。

【0012】 すなわち、本発明によれば、正極板と負極板とがセパレータを介して捲回又は積層されてなる内部電極体及び有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、電極活物質に少なくともポリアセチレン及び／又はポリアニリンが添加されて電極活物質層が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0013】 このような本発明のリチウム二次電池においては、電極活物質層は、電極活物質を含み、かつポリアセチレン及び／又はポリアニリンの溶解したペーストを塗工して形成されることが好ましい。また、好適に使用されるポリアセチレン及び／又はポリアニリンの重合度は、それぞれ5万以上50万以下であり、電極活物質としては、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物が、負極活物質として炭素質材料がそれぞれ好適に用いられる。内部抵抗の低減の効果が顕著に現れる電池容量は2Ah以上の場合であり、本発明のリチウム二次電池は、特に、電気自動車用もしくはハイブリッド電気自動車用として好適に用いられる。

【0014】

【発明の実施の形態】 本発明のリチウム二次電池は、内部抵抗の低減により、高出力化が図られ、ひいてはサイクル特性の向上と電池の長寿命化が図られるという特徴を有する。以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明が以下の実施の形態に限定されるものでないことはいうまでもない。

【0015】 本発明におけるリチウム二次電池の内部電極体は、正極板と負極板とを多孔性ポリマーフィルムからなるセパレータを介して捲回又は積層して構成されている。具体的には、図1に示すように、捲回型の内部電極体1は、正極板2と負極板3（以下、「各電極板2・3」と記す。）とをセパレータ4を介して捲回して作製され、各電極板2・3にリードタブ5が、捲回長さに応じて、通常、複数ほど設けられる。従って、このような捲回型の内部電極体1は、各リードタブ5に通ずる各

電極板2・3の一部の小面積部分からなる複数の要素電池を並列に接続した構造を有する。

【0016】 一方、積層型の内部電極体7は、図2に示すように、正極板8と負極板9（以下、「各電極板8・9」と記す。）とをセパレータ10を介しながら交互に積層し、各電極板8・9のそれぞれにリードタブ6を接続したものである。このような内部電極体7もまた、対向する各電極板8・9からなる複数の要素電池が並列に接続された構造を有すると考えることができる。

【0017】 これらの内部電極体1・7に使用されるセパレータ4・10としては、マイクロポアを有するリチウムイオン透過性のポリエチレンフィルムを、多孔性のリチウムイオン透過性のポリプロピレンフィルムで挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、内部電極体の温度が上昇した場合に、ポリエチレンフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れ、リチウムイオンの移動、すなわち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このポリエチレンフィルムを、より軟化温度の高いポリプロピレンフィルムで挟持することによって、ポリエチレンが軟化した場合においても、セパレータ4・10と各電極板（2・3）・（8・9）との接触・溶着を防止することができ、確実に電池反応を抑制することが可能となる。

【0018】 そして、これらの内部電極体1・7は、それぞれの形状に応じた電池ケースに装着され、電池が作製される。ここで、内部電極体1・7に含浸させ、電池ケースに充填される電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）といった炭酸エステル系のものに加え、プロピレンカーボネート（PC）やγブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の有機溶媒の単独溶媒もしくは混合溶媒に、電解質としてのLiPF₆やLiBF₄等のリチウム錯体フッ素化合物、あるいはLiClO₄といったリチウムハロゲン化物等を1種類もしくは2種類以上を溶解した非水系の有機電解液が好適に用いられる。更に、こうして作製された電解液をゲル化させた高分子固体電解質等を用いることもできる。

【0019】 さて、上記いずれの内部電極体1・7を用いる場合であっても、正極板2・8は、集電体としてのアルミニウム箔等の表面に正極活物質からなる層、すなわち正極活物質層を形成した構造を有する。一方、負極板3・9は、集電体としての銅箔等の表面に負極活物質からなる層、すなわち負極活物質層を形成した構造を有する。そして、本発明のリチウム二次電池において、電極活物質層は、少なくともポリアセチレン及び／又はポリアニリンが添加された電極活物質を用いて形成される。ポリアセチレンやポリアニリンは導電性ポリマーであるため、電極活物質層中の導電パスの形成に極めて有効であり、電池の内部抵抗の低減に寄与する。

【0020】 ここで、電極活物質層とは正極活物質層及び／又は負極活物質層を指し、電極活物質とは正極活物質及び／又は負極活物質を指すが、本発明においては、特に正極活物質層に少なくともポリアセチレン及び／又はポリアニリンが添加された正極活物質を用いることが好ましい。そこで、以下、先ず正極活物質層の形成について説明する。

【0021】 本発明において好適に使用される正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物であり、例として、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等が挙げられ、好適に使用される粉体の粒径は約 $1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ 程度である。なお、これら LiCoO_2 等は、必ずしもこのような化学式で表されるストイキオメトリーな組成を有する必要はない。

【0022】 このような正極活物質粉体を用いて正極ペーストを作製するに当たっては、まず、有機溶媒にバインダとしてのポリアセチレン及び／又はポリアニリンを添加し、溶解した溶液を作製する。ここで、使用するポリアセチレン及び／又はポリアニリンの重合度は、それぞれ5万以上50万以下であることが好ましい。これは、重合度が大きすぎると有機溶媒に溶解し難くなり、一方、重合度が小さいと導電性が発揮されないからである。なお、更にPTFEやPVDFを適量添加して、同時に溶解しても構わない。また、使用される有機溶媒としてはノルマルメチルピロリドン (NMP) 等が挙げられる。

【0023】 バインダの溶解した溶液に、正極活物質粉体を加えて均一に混合し、正極ペーストを作製する。このときの混合方法に特に制限はなく、ホモジナイザやディスパーザ、ボールミル等の種々の装置、方法を用いることができる。また、ポリアセチレン及び／又はポリアニリンのみによる導電性のみでは、正極活物質層の抵抗低減の効果に限界があるため、導電補助剤としてのアセチレンブラックを、正極活物質粉末の添加に合わせ、あるいは予め正極活物質粉末と混合して、適量添加し、これらポリアセチレン及び／又はポリアニリンとアセチレンブラックとの相乗効果により、正極活物質層の抵抗低減を図ることが、より好ましい。

【0024】 なお、上述した正極ペーストの作製方法に対して、先に有機溶媒に正極活物質と必要に応じてアセチレンブラックを添加して作製したスラリーにポリアセチレン等のバインダを添加してペースト状とする正極ペーストの作製方法もあるが、この場合には、バインダが溶解し難く、また、正極活物質粉体等が添加したバイ

ンダを囲うように凝集し易くなるため、注意を要する。

【0025】 作製された正極ペーストを、リバースコータ等の装置を用いて集電体表面へ塗布し、乾燥する。この乾燥工程で正極ペースト中の有機溶媒は飛散するが、ポリアセチレン等の導電性バインダが正極活物質粉体どうしあるいは正極活物質粉体と集電体とを導通させるようにして正極活物質層中に残留し、正極活物質層が形成される。また、アセチレンブラックを添加した場合には、PVDF等の絶縁性バインダが使用されているとしないにもかかわらず、アセチレンブラックもまたバインダに導電性を付与する。こうして、本発明においては、正極活物質層内の電気抵抗が低減され、このような正極活物質層を有する電池にあっては、内部抵抗が小さく、高出力特性が得られる。

【0026】 以上、正極活物質層の形成について説明してきたが、負極活物質層の場合も活物質材料が異なるのみで、その他の条件、例えば、負極ペーストの作製方法、負極活物質層の形成方法等は同等である。但し、前述したように、負極活物質は、正極活物質よりは導電性に優れるために、負極活物質層の形成に当たって、ポリアセチレン等の導電性バインダを必ずしも用いる必要はなく、また、アセチレンブラックを添加しなくとも構わない。なお、負極活物質として好適に用いられる炭素質材料としては、ハードカーボンやソフトカーボン、人造黒鉛や天然黒鉛等が挙げられ、その形状は、粒子状、繊維状、チップ状等と種々用いることができ、特に制限はない。

【0027】 表1は上述した工程により、正極活物質として LiMn_2O_4 を、負極活物質として炭素繊維を用い、 LiMn_2O_4 に添加するバインダのみを種々変えて、正負各極のペーストを作製し、正極板の集電体としてアルミニウム箔、負極板の集電体として銅箔を用いて作製した電池容量100Whの巻回型内部電極体を有する電池の内部抵抗を測定した結果である。なお、バインダとして、従来例はPVDFのNMP溶液を単独で、ポリアニリン添加例はPVDFのNMP溶液とポリアニリンのNMP溶液を2:1の比で混合して、ポリアセチレン添加例はPVDFのNMP溶液とポリアセチレンのNMP溶液を2:1の比で混合して、それぞれ用いており、各電池をそれぞれ3個作製した。また、内部抵抗は0.2Cの電流強さで4.2Vまで充電後、0.2Cの電流強さで放電に切り替えたときの電池電圧の差から計算した。

【0028】

【表1】

試料番号	1	2	3
従来例(無添加)	5.5	5.7	5.2
ポリアニリン添加例	3.9	4.3	4.6
ポリアセチレン添加例	3.7	3.6	4.5

【0029】 表1から明らかなように、ポリアニリンまたはポリアセチレンを添加したバインダを用いた電池において、内部抵抗が、これらを添加しない従来例と比較して、約20%~30%程度の低減する効果が得られることがわかる。

【0030】 さて、上述した導電性ポリマーをバインダに使用した電極活物質層による内部抵抗の低減の効果が顕著に現れる電池容量は2Ah以上の場合である。但し、このような電池容量以下の電池に、本発明を適用しても構わないことはいうまでもない。例えば、コイン型電池は正極板と負極板を各1層のみ積層した構造と考えることができ、正負各電極板は電極活物質をプレス成形等して作製されるが、このときに電極活物質にバインダとしてポリアセチレンやポリアニリンを添加したものをを用いることができることはいうまでもない。また、1個当たりの電池容量は小さくとも、直並列に数多く接続して高電圧を得、或いは大電流を流す用途に用いられる電池においては、導電性ポリマーを電極活物質層のバインダとして用いる価値は大きい。

【0031】 このような内部抵抗の低減された電極活物質層を有する本発明のリチウム二次電池は、特に、高出力、大容量を必要とする電気自動車もしくはハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電池として好適に用いられる。

【0032】 次に、内部電極体の別の実施の形態を示す断面図を図3に示す。内部電極体19は積層構造を有するが、板状もしくは箔状の正極集電体11の一表面上に正極活物質層14が形成され、一方、負極集電体12の一表面上には負極活物質層15が形成されて、各集電体11・12のそれぞれ電極活物質層14・15が形成されていない表面どうしを電氣的に接続し、かつ、正極活物質層14の表面と負極活物質層15の表面とが互い

にセパレータ17あるいは固体電解質18を介して対向するように複数段に積層した構造を有している。つまり、この場合の内部電極体19は、前述した内部電極体1・7と異なり、要素電池が直列に接続された構成を採る。このような内部電極体19における正負各電極活物質層の形成にも、バインダとしてポリアセチレンやポリアニリンを用いることができる。

【0033】

【発明の効果】 上述の通り、本発明のリチウム二次電池によれば、導電性ポリマーを電極活物質層の形成にあたってバインダとして使用しているので、電極活物質層の抵抗が低減され、すなわち、電池の内部抵抗が低減されて、その結果、出力ロスが小さくなり、高出力化が図られる。また、電池の内部抵抗の低減によって、充放電サイクル特性の向上と電池の長寿命化という非常に重要な電池特性もまた、付随的に得られるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 巻回型内部電極体の構造を示す斜視図である。

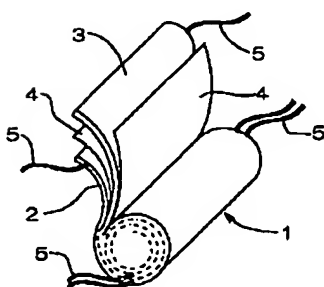
【図2】 積層型内部電極体の構造の一実施形態を示す斜視図である。

【図3】 積層型内部電極体の構造の別の実施形態を示す断面図である。

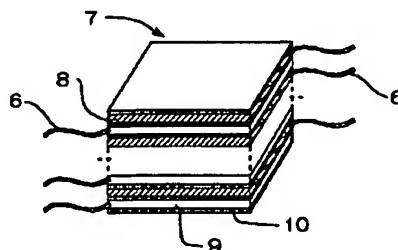
【符号の説明】

1…内部電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…リードタブ、6…リードタブ、7…内部電極体、8…正極板、9…負極板、10…セパレータ、11…正極集電体、12…負極集電体、14…正極活物質層、15…負極活物質層、17…セパレータ、18…固体電解質、19…内部電極体。

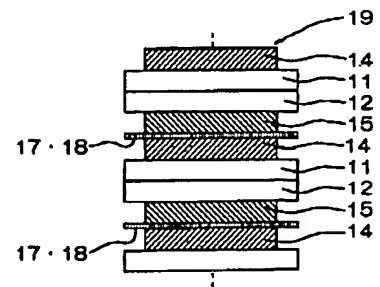
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 BA03 BB02 BB05 BB11
BB14 BD00
5H014 AA02 BB06 BB08 EE01 EE08
EE10 HH00 HH04
5H029 AJ06 AK03 AL06 BJ02 BJ12
BJ14 CJ08 CJ22 DJ08 EJ12
HJ00 HJ19